

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002265328 A**

(43) Date of publication of application: **18.09.02**

(51) Int. Cl.

A61K 7/00
A61K 7/021

(21) Application number: **2001069258**

(22) Date of filing: **12.03.01**

(71) Applicant: **KOSE CORP**

(72) Inventor: **SUZUKI KAZUHIRO**
MIYAGAWA SATSUKI

(54) **SOLID COSMETIC**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid cosmetic having high makeup durability, giving good feeling to the skin and exhibiting excellent shape stability at a high temperature.

SOLUTION: The solid cosmetic contains (A) inulin and/or hydrolyzed inulin sugar fatty acid ester having a fatty acid esterification degree of ≈ 2.2 per one

monosaccharide unit and containing one or more acyl groups selected from hexadecanoyl, octadecanoyl, eicosanoyl and docosanoyl as ≈ 60 mol% of the total acyl groups of the ester, (B) and acryl-silicone graft copolymer produced by the copolymerization of an organopolysiloxane compound having radically polymerizable group in the molecule and an ester or an acid amide derived from a ≈ 14 C higher alcohol or amine and (meth)acrylic acid and (C) a volatile cyclic silicone.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-265328

(P2002-265328A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

A 6 1 K 7/00

A 6 1 K 7/00

P 4 C 0 8 3

F

J

7/021

7/021

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-69258 (P2001-69258)

(22) 出願日 平成13年3月12日 (2001.3.12)

(71) 出願人 000145862

株式会社コーセー

東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(72) 発明者 鈴木 一弘

東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー

一研究本部内

(72) 発明者 宮川 さつき

東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー

一研究本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固形状化粧料

(57) 【要約】

【課題】 高い化粧持続性を有し、使用感が良好で、高温領域での形状安定性に優れた固形状化粧料を提供する。

【解決手段】 (A) 一単糖単位あたりの脂肪酸エステル化度が2.2以上の、イヌリン及び／又は加水分解イヌリン糖脂肪酸エステルであり、該エステルのアシル基において、総アシル基の60モル%以上が、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、エイコサノイル基、ドコサノイル基から選ばれる一種又は二種以上であるイヌリン及び／又は加水分解イヌリン糖脂肪酸エステル、

(B) 分子中にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物と炭素数14以上の高級アルコールまたはアミンと(メタ)アクリル酸とのエステルまたは酸アミドを共重合して得られるアクリル-シリコーン系グラフト共重合体、(C) 揮発性環状シリコーンを含有することを特徴とする固形状化粧料である。

【特許請求の範囲】

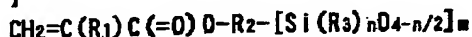
【請求項1】次の成分(A)～(C)；

(A) 一単糖単位あたりの脂肪酸エステル化度が2.2以上の、イヌリン及び／又は加水分解イヌリン糖脂肪酸エステルであり、該エステルのアシル基において、総アシル基の60モル%以上が、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、エイコサノイル基、ドコサノイル基から選ばれる一種又は二種以上であるイヌリン及び／又は加水分解イヌリン糖脂肪酸エステル

(B) 下記の成分(a)及び(b)を必須成分として共重合して得られる、アクリル-シリコーン系グラフト共重合体

成分(a)：下記一般式で表される、分子中にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物

【化1】



(式中、R₁は水素原子又はメチル基を表す。R₂は場合によりエーテル結合1個又は2個で遮断されている直鎖状又は分岐鎖状の炭素鎖を有する炭素原子1～10個の2価の飽和炭化水素基である。R₃は、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロゲン置換アルキル基、オルガノポリシロキシ基、2価アルキル基で連結されるオルガノポリシロキシ基から選ばれる、互いに異なっているいても良い、1種又は2種以上の置換基である。nは1.5～2.5、mは1～300。)

成分(b)：炭素数14以上の高級アルコールまたはアミンと(メタ)アクリル酸とのエステルまたは酸アミド

(C) 揮発性環状シリコーン

を含有することを特徴とする固形状化粧料。

【請求項2】成分(B)を構成する成分(b)が、炭素数18以上の高級アルコールまたはアミンと(メタ)アクリル酸とのエステルまたは酸アミドであることを特徴とする請求項1記載の固形状化粧料。

【請求項3】成分(C)が、オクタメチルシクロテトラシロキサン及び／又はデカメチルシクロペンタシロキサンであることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の固形状化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は固形状化粧料に関し、更に詳細には揮発性環状シリコーンを含有することで高い化粧持続性を有する固形状化粧料において、更に使用感が良好で、高温領域での形状安定性を付与した固形状化粧料の提供を目的とするものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、化粧料において化粧効果の持続性を向上させるために、固形油や皮膜形成性を有する樹脂を揮発性の油剤に溶解して化粧料に配合することが行われている。すなわち化粧料の塗布後、揮発性油剤の揮散に伴い、固形油膜や皮膜形成性樹脂が造膜して連続

的な皮膜が形成され、持続性の向上を図るものである。

固形油は、一般的に化粧料に使用されるものが充当でき、皮膜形成性を有する樹脂は、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂や変性セルロース系樹脂に代表されるものであり、硬さ、柔軟性、耐水耐油性等の観点から、適宜選択して使用されている。また、近年では有機ケイ素系の樹脂も多用されており、シリコーン系樹脂や特開平2-25411号に示されるようなアクリルシリコーン系樹脂の配合が行われている。

【0003】一方、揮発性の油剤として近年では、オクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサン等の揮発性環状シリコーンが多用されている。これは、低分子量の揮発性炭化水素に比べ、皮膚、毛髪、爪への安全性に優れていることが理由として挙げられる。

【0004】固形状化粧料は、固形油や油溶性ゲル化剤で液状油を固形化して製造するのが一般的であり、固形状に固めた油系中に粉体や顔料、内水相等を均一分散させ、様々な化粧効果に対応するように処方されている。近年多用されるオクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサン等の揮発性環状シリコーンに対しては、特許第2767633号に開示されるような特殊なアクリル-シリコーン系グラフト共重合体を用いて、半固形状～固形状のゲル組成物を得る技術や、特許第2811487号に開示されるようなフラクトオリゴ糖の脂肪酸エステルを用いて、揮発性環状シリコーン油を固形化する技術が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した技術は、各々単独では、オクタメチルシクロテトラシロキサンやデカメチルシクロペンタシロキサン等の揮発性環状シリコーンと組み合わせることにより、化粧持続性の高い固形状化粧料を得ることができるが、高温領域での化粧料自体の形状安定性が不十分なものであった。高温領域での形状安定性を確保するため、高融点の固形油を併用する技術も知られているが、使用感、特に展延時の滑らかさが悪化することは避けられないものであった。よって、揮発性環状シリコーンを配合することによる化粧持続性を具備した固形状化粧料において、滑らかな使用感を具備し、高温領域での流動化、変形、折れ等がない、形状安定性に優れるものが望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、係る実情に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定のイヌリン及び／又は加水分解イヌリン糖脂肪酸エステルと特定のアクリル-シリコーン系グラフト共重合体を組み合わせるにより、使用感、特に展延時の滑らかさに優れ、高温領域での形状安定性が良好な揮発性環状シリコーン含有の固形状化粧料が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】すなわち、本発明は、次の成分 (A) ~ (C) ;

(A) 一単糖単位あたりの脂肪酸エステル化度が 2. 2 以上の、イヌリン及び／又は加水分解イヌリン糖脂肪酸エステルであり、該エステルのアシル基において、総アシル基の 60 モル%以上が、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、エイコサノイル基、ドコサノイル基から選ばれる一種又は二種以上であるイヌリン及び／又は加水分解イヌリン糖脂肪酸エステル

(B) 下記の成分 (a) 及び (b) を必須成分として共重合して得られる、アクリル-シリコーン系グラフト共重合体

成分 (a) : 分子中にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物

成分 (b) : 炭素数 14 以上の高級アルコールまたはアミンと (メタ) アクリル酸とのエステルまたは酸アミド

(C) 揮発性環状シリコーン

を含有することを特徴とする固形状化粧料である。さらに、成分 (B) を構成する成分 (b) が、炭素数 18 以上の高級アルコールまたはアミンと (メタ) アクリル酸とのエステルまたは酸アミドであることを特徴とする固形状化粧料である。さらには、成分 (C) が、オクタメチルシクロテトラシロキサン及び／又はデカメチルシクロペンタシロキサンであることを特徴とする固形状化粧料である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の固形状化粧料に使用される、成分 (A) の一単糖単位あたりの脂肪酸エステル化度が 2. 2 以上である、イヌリン及び／又は加水分解イヌリン脂肪酸エステルは、揮発性環状シリコーンのゲル構造付与剤として機能する。成分 (A) に用いられるイヌリン及び／又は加水分解イヌリンは、多糖類の一種であり、D-フルクトースを主要構成糖とするオリゴ糖及びその加水分解物である。イヌリンは、 β -1、2 結合したフラノイドフルクトース単位の鎖から成り、還元末端において蔗糖結合した α -D-グルコースを有する構造のものである。イヌリンは、キク科植物、例えばチコリ、ダリヤ等の植物から得られる。本発明に使用するイヌリン及び加水分解イヌリンはフラノイドフルクトース単位が 2~60 程度のものが使用できる。成分 (A) に用いられる脂肪酸は、炭素数 16、18、20、22 の直鎖脂肪酸が好ましい。成分 (A) における、イヌリン及び／又は加水分解イヌリンのフルクトース単位当りの脂肪酸の置換度は、2. 2 以上が好ましい。置換度が 2. 2 より低いと、揮発性環状シリコーンへの溶解性及びゲル構造性の付与が充分でなく、本発明の目的である高温領域での形状安定性の確保が困難である。

【0009】本発明の固形状化粧料に使用される、成分

(A) 一単糖単位あたりの脂肪酸エステル化度が 2. 2 以上である、イヌリン及び／又は加水分解イヌリン脂肪

酸エステルにおいては、該エステルのアシル基において、総アシル基の 60 モル%以上が、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、エイコサノイル基、ドコサノイル基から選ばれる一種又は二種以上であることが必要である。これらのアシル基総量が 60 モル%未満であると、化粧料の安定性確保が困難である。アシル基の炭素鎖長においては、ヘキサデカノイル基より炭素数の少ないアシル基では、ゲル構造性の付与が充分でなく、高温領域での形状安定性に優れた固形状化粧料が得られない、反対にドコサノイル基より炭素数の多いアシル基では、高温領域での形状安定性に優れた固形状化粧料が得られるものの、使用時に重い感触を伴ったり、経時でゲル化剤の析出が発生する。

【0010】本発明に使用される成分 (A) においては、総アシル基の 60 モル%以上が、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、エイコサノイル基、ドコサノイル基から選ばれる一種又は二種以上であり、一単糖単位あたりの脂肪酸エステル化度が 2. 2 以上であれば、他のアシル基で置換されていても構わない。他のアシル基を例示するならば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、パレリル基、イソパレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、テトラデカノイル基、テトラコサノイル基、ヘキサコサノイル基、オクタコサノイル基、トリアコンタノイル基、オレオイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

【0011】本発明に使用される成分 (A) のアシル基置換度 2. 2 以上のイヌリン及び／又は加水分解イヌリンの脂肪酸エステルは、当該イヌリン及び／又は加水分解イヌリンと脂肪酸もしくは脂肪酸誘導体を反応させることにより製造される。脂肪酸誘導体は、酸ハライド、酸無水物等が例示できる。イヌリン及び加水分解イヌリンと脂肪酸もしくは脂肪酸誘導体との反応は、従来公知の方法により容易に行なうことができる。例えば、イヌリン及び加水分解イヌリンをジメチルホルムアミド及びピリジン中に分散させ、これに脂肪酸ハライド又は脂肪酸無水物を加え、60℃前後で約 2 時間反応させることにより得ることができる。

【0012】本発明における成分 (A) の配合目的は、成分 (C) の揮発性環状シリコーン油の固化化であるが、成分 (B) の特定のアクリル-シリコーン系グラフト共重合体と組み合わせて使用することにより、当該固形状化粧料の高温領域での形状安定性が確保できる。本発明の化粧料における成分 (A) の配合量は、化粧料の剤型種、用途種等により限定はできないが、総油量の 5~25 質量%である。

【0013】本発明の固形状化粧料に配合される成分 (B) は、(a) 分子中にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物、(b) 炭素数 14 以上の高級アルコールまたはアミンと (メタ) アクリル酸との

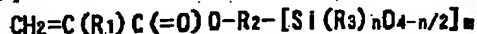
エステルまたは酸アミドを必須成分として共重合して得られるアクリル-シリコン系グラフト共重合体である。本発明における成分(B)の配合目的は、成分

(C)の固化及び成分(A)との相乗作用による、高温領域での当該固形状化粧料の形状安定化である。

【0014】(a)の分子内にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物は、下記一般式で示されるものである。

【0015】

【化2】



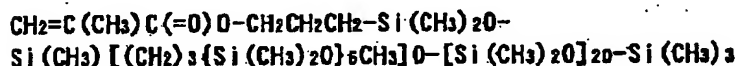
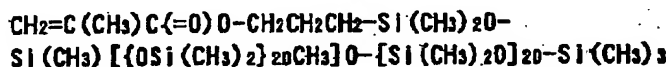
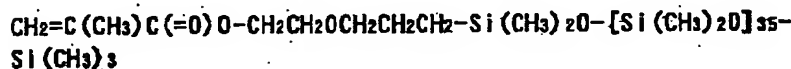
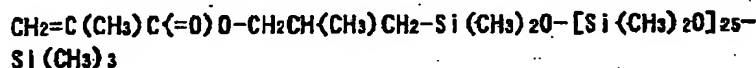
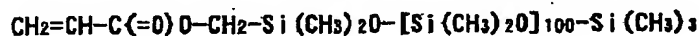
【0016】式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R_2 は、場合によりエーテル結合1個又は2個で遮断されている直鎖状又は分岐鎖状の炭素鎖を有する炭素原子1~10個の2価の飽和炭化水素基を表すものであるが、これは具体的には、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_5-$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-$ 、 $-(\text{CH}_2)_7-$ 、 $-(\text{CH}_2)_8-$ 、 $-(\text{CH}_2)_9-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}$

$\text{H}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等が例示される。 R_3 は、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン置換アルキル基、オルガノポリシロキシ基、2価アルキル基で連結されるオルガノポリシロキシ基から選ばれる、互いに異なっても良い、一種又は二種以上の置換基である。 n は1、5~2、5であり、 m は1~300、好ましくは5~100である。 m が1より小さいと成分(C)の揮発性環状シリコンへの溶解性が劣るものになってしまう。また、300を超えると、成分(C)の固化能力が不充分である。

【0017】本発明の成分(B)を構成する(a)として好適に使用できる、分子中にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物としては、以下の構造のものが例示できる。

【0018】

【化3】



【0019】(b)の、炭素数14以上の高級アルコールまたはアミンと(メタ)アクリル酸とのエステルまたは酸アミドは、例えば炭素数14以上の高級アルコールまたはアミンと、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ハロゲン化物等を反応させてエステルまたは酸アミドとすることにより容

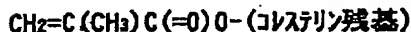
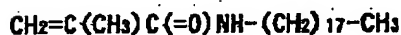
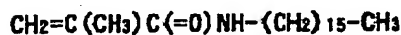
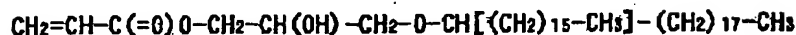
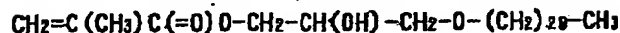
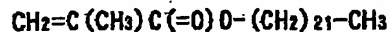
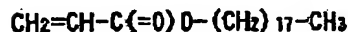
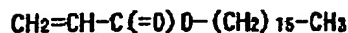
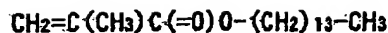
易に得ることができる。これらのうち、特に好適に用いられるものを具体的に例示すれば、以下のものが挙げられる。

【0020】

【化4】

7

8



【0021】本発明における成分(B)は、成分(a)及び成分(b)を必須成分として共重合して得られるが、発明の目的を逸しない範囲で、成分(a)、(b)以外のラジカル重合性モノマーを適宜選択して、共重合しても構わない。成分(a)、(b)以外のラジカル重合性モノマーとは、ラジカル重合性不飽和結合を分子内に1個有する化合物を意味し、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、アルキル(メタ)アクリレートのアルキル部分の水素原子が一部若しくは総てハロゲン原子で置換されたハロゲン置換アルキル(メタ)アクリレート、スチレン、置換スチレン、酢酸ビニル、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、クロトン酸エステル、アクリロニトリル、N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。

【0022】本発明に使用される成分(B)は、上記の必須成分(a)、(b)を共重合することで得られる。成分(B)中に占める成分(a)の割合は、ポリシロキサン鎖長の長さにより限定は出来ないが、一般に共重合時のモノマー組成において2~40モル%、成分(b)の割合は30~95モル%である。成分(a)が2モル%未満では、成分(C)との相溶性に劣る成分(B)と

なり、反対に40モル%を超えると、成分(C)に対する固形成能が発揮されない。成分(b)は、30モル%未満だと高温領域での形状安定性に優れる固形状化粧料が得難く、反対に95モル%を超えると、成分(C)と相溶しなくなる。

【0023】成分(B)の調製は、従来公知の方法で行われる。すなわち、パーオキサイド化合物、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤の存在下の溶液重合、乳化重合、懸濁重合、塊重合を行なうことができる。これらの中でも溶液重合法は、得られる成分(B)の分子量を最適範囲に調整することが容易であるため、好ましい方法である。用いられる溶媒は、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類の一種又は二種以上の混合物が挙げられる。重合反応温度は、成分(b)の融点以上の温度、一般には50~180℃、好ましくは60~120℃の範囲内で行なうことができ、この条件下に5~10時間程度で完結させることができる。

【0024】本発明の固形状化粧料における成分(B)の配合量は、化粧料の剤型種、用途種、総油量中の成分(C)が占める割合等により限定はできないが、総油量の5~25質量%である。

【0025】本発明の固形状化粧料に配合される成分(C)の揮発性環状シリコーンは、成分(A)と成分

(B)の相乗作用によりゲル化され、目的である高温領域での形状安定性を発現させるものである。揮発性環状シリコンとしては、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等が例示され、これらの一種又は二種以上を適宜選択して用いることができる。これらの中でも、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンがより好ましい。

【0026】本発明における成分(C)の配合量は、化粧料の剤型種、用途種等により限定はできないが、総油量の20~100質量%である。

【0027】本発明の固形状化粧料においては、成分(C)の揮発性環状シリコン以外にも、発明の効果を妨げない範囲で、化粧料に配合が許される油剤の配合が可能である。成分(C)以外の油剤は、固形、半固形、液体のいずれの性状であっても良いが、固形油の配合に関しては、本発明の効果である滑らかな使用感を損なうことが多いので、あくまで発明の効果を妨げない範囲内での配合量調整が望まれる。油剤の種類は、動物油、植物油、鉱物油、合成油を問わず、炭化水素類、油脂類、
20
ロウ類、エステル類、脂肪酸類、高級アルコール類、シリコン油類、フッ素系油、親油性界面活性剤等が使用可能である。例示すれば、流動パラフィン、スクワレン、ポリブテン、ワセリン、パラフィンワックス、セレンシンワックス、マイクロクリスタリンワックス、オリーブ油、ヒマシ油、ホホバ油、マカデミアンナッツ油、モクローウ、ミツロウ、キャンデリラロウ、カルナウバロウ、ラノリン、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、2-エチルヘキサン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ロジン酸ペンタエリスリトール、トリオクタン酸グリセリル、トリスステアリン酸ジグリセリル、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、セタノール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、三次元架橋構造を有するジメチルポリシロキサン重合体、パーフルオロオクタン、パーフルオロデカン、パーフルオロポリエーテル等が挙げられ、これらを一種又は二種以上用いることができる。

【0028】本発明の固形状化粧料においては、発明の効果を妨げない範囲で、前述の成分(A)、(B)、

(C)以外に、化粧料の着色、メイクアップ効果、紫外線防止効果、化粧料の感触改良等を目的として、化粧料用粉体を配合することが可能である。本発明に配合可能な粉体は、球状、板状、針状等の形状、煙霧状、微粒子、顔料級等の粒子径、多孔質、無孔質等の粒子構造、等により特に限定されず、無機粉体類、光輝性粉体類、有機粉体類、色素粉体類、複合粉体類、等が挙げられる。具体的には、着色剤として、酸化チタン、黒酸化チ

タン、コンジョウ、群青、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、タール系色素等、感触調整剤として、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、マイカ、合成マイカ、合成セリサイト、セリサイト、タルク、炭化珪素、窒化硼素、ナイロンパウダー、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体パウダー、塩化ビニリデン-メタクリル酸共重合体パウダー、ウールパウダー、シルクパウダー、結晶セルロース、N-アシルリジン等、光輝性粉体として、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、酸化鉄コーティング雲母、酸化鉄雲母チタン、有機顔料処理雲母チタン、アルミニウムパウダー等、紫外線遮断剤として、微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、微粒子酸化チタン被覆雲母チタン、微粒子酸化亜鉛被覆雲母チタン、硫酸バリウム被覆雲母チタン等の複合粉体等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を配合することができる。尚、これら粉体は、分散性や付着性を改良するために、シリコン類、フッ素化合物類、金属石鹸類、油剤類等の通常公知の方法により、表面処理して用いても良い。

【0029】本発明の固形状化粧料の剤型は、油中水型乳化物、油性物、含水油性物等とすることができ、形状はスティック状化粧料や溶融充填固化の型流し込み化粧料等とすることができる。用途別の化粧料としては、日焼け止め料、化粧下地料、コントロールカラー料、ファンデーション料、頬紅料、アイカラー料、マスカラ料、アイライナー料、口唇化粧料、口紅オーバーコート料、美爪料等が挙げられる。剤型別、用途別化粧料の調製にあたっては、前述の成分の他、ゲル化剤、界面活性剤、多価アルコール、水溶性高分子、油溶性高分子、水性成分、水、防腐防霉剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、美肌成分等を配合することが可能である。

【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。尚、これらは本発明を何ら限定するものではない。

40 【0031】参考例1：加水分解イヌリンステアリン酸エステル合成

加水分解イヌリン(商品名「ラフティローズP95」ORAFIT社製、糖重合度2~7)10.8gにジメチルホルムアミド500gを加え、60℃で攪拌して溶解した。これにピリジン16gを加えて攪拌しながらステアリン酸クロライド60.5g滴下し、2時間反応後ピリジン塩を濾別し、ジメチルホルムアミドを留去した。残渣にトルエンを加えて抽出し、ボウ硝にて乾燥後溶媒を留去した。残渣をメタノールで洗浄し、加水分解イヌリンステアリン酸エステル40gを得た。この加水分解

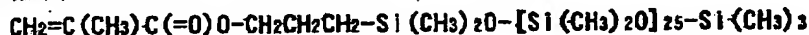
イヌリンステアリン酸エステルの脂肪酸平均置換度（一単糖単位あたりにアシル化した脂肪酸の分子数を示す）は、そのケン化価より2.8であった。

【0032】参考例2：イヌリンステアリン酸エステルの合成

イヌリン（商品名「ラフティリンLS」ORAF Ti社製、糖重合度8～12）10.8gにジメチルホルムアミド500gを加え、60℃で攪拌して溶解した。これにピリジン16gを加えて攪拌しながらステアリン酸クロライド60.5g滴下し、2時間反応後ピリジン塩を10 濾別し、ジメチルホルムアミドを留去した。残渣にトルエンを加えて抽出し、ボウ硝にて乾燥後溶媒を留去した。残渣をメタノールで洗浄し、イヌリンステアリン酸エステル45gを得た。このイヌリンステアリン酸エステルの脂肪酸平均置換度（一単糖単位あたりにアシル化した脂肪酸の分子数を示す）は、そのケン化価より2.7であった。

【0033】参考例3：イヌリンステアリン酸エステルの合成

イヌリン（商品名「ラフティリンHP」ORAF Ti社製、糖重合度20～25）16.2gにジメチルホルムアミド200g、ピリジン30gを加え、60℃で攪拌しながら溶解した。これに、攪拌しながらステアリン酸クロライド91gを滴下し、5時間反応後、精製水1L中に投入して固形分を析出させた。これを濾別し、残渣をメタノールで洗浄し、イヌリンステアリン酸エステル57gを得た。このイヌリンステアリン酸エステルの脂肪酸平均置換度（一単糖単位あたりにアシル化した脂肪



【0038】メタクリル酸ステアリル25.3g、トルエン50g、アゾビスイソブチロニトリル0.7gを添加、溶解させた後、攪拌下に105～110℃の温度範囲内で5時間共重合反応を行い、粘稠な溶液を得た。この溶液に1Lのメタノールを注入し、アクリル-シリコン系グラフト共重合体を沈殿析出させ、沈殿物を濾別、精製し、乾燥させて無色の樹脂状物37gを得た。このものは、赤外吸収スペクトルによりジメチルポリシ



【0041】メタクリル酸クロライドとベヘニルアルコールより常法に従い調製したメタクリル酸ベヘニル24.7g、メタクリル酸メチル0.9g、アクリル酸2-エチルヘキシル1.7g、トルエン80gから、参考例5と同様の条件において、白色ロウ状のアクリル-シリコン系グラフト共重合体51gを得た。



【0044】メタクリル酸クロライドとβ-シトステロールより常法に従い調製したメタクリル酸β-シトステロール38.6g、トルエン120g、アゾビスイソブ

酸の分子数を示す）は、そのケン化価より2.8であった。

【0034】参考例4：イヌリンベヘン酸エステルの合成

イヌリン（商品名「ラフティリンHP」ORAF Ti社製、糖重合度20～25）16.2gにジメチルホルムアミド200g、ピリジン30gを加え、60℃で攪拌しながら溶解した。これに、攪拌しながらベヘン酸クロライド108gを滴下し、5時間反応後、精製水1.5L中に投入して固形分を析出させた。これを濾別し、残渣をメタノールで洗浄し、イヌリンベヘン酸エステル67gを得た。このイヌリンベヘン酸エステルの脂肪酸平均置換度（一単糖単位あたりにアシル化した脂肪酸の分子数を示す）は、そのケン化価より2.7であった。

【0035】参考例5：イヌリンステアリン酸エステル（低置換度）の合成

ステアリン酸クロライド60gを用いる以外は、参考例3と同様の操作を行い、イヌリンステアリン酸エステル45gを得た。このイヌリンステアリン酸エステルの脂肪酸平均置換度（一単糖単位あたりにアシル化した脂肪酸の分子数を示す）は、そのケン化価より1.9であった。

【0036】参考例6：アクリル-シリコン系グラフト共重合体の合成1

下記化学式で表される分子内にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物15.9g、

【0037】

【化5】

ロキサンがグラフト化されたアクリル系ポリマーであることが確認された。

【0039】参考例7：アクリル-シリコン系グラフト共重合体の合成2

下記化学式で表される分子内にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物35g、

【0040】

【化6】

【0042】参考例8：アクリル-シリコン系グラフト共重合体の合成3

下記化学式で表される分子内にラジカル重合性基を有するオルガノポリシロキサン化合物40g、

【0043】

【化7】

チロニトリル1gを均一溶解させた後、攪拌下に105～110℃の温度範囲内で6時間共重合反応を行い、後は参考例5と同様に操作して白色固体のアクリル-シリ

コーン系グラフト共重合体65gを得た。

【0045】参考例9：アクリル-シリコン系グラフト共重合体の合成4

下記化学式で表される分子内にラジカル重合性基を有す



【0047】メタクリル酸クロライドとラウリルアルコールより常法に従い調製したメタクリル酸ラウリル35g、トルエン120g、アゾビスイソブチロニトリル1gを均一溶解させた後、攪拌下に105～110℃の温度範囲内で6時間共重合反応を行い、後は参考例5と同様に操作して無色液状のアクリル-シリコン系グラフト共重合体62gを得た。

【0048】実施例1～4及び比較例1～5：スティックファンデーション

るオルガノポリシロキサン化合物40g、

【0046】

【化8】

クファンデーション

表1に示す組成のスティックファンデーションを以下の製造方法にて調製し、「滑らかな使用感」、「高温領域での形状安定性」の各項目について、以下の評価方法により評価を行い、結果を併せて表1に示した。

【0049】

【表1】

(質量%)

| 成分 | 実施例 | | | | 比較例 | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | ① | ② | ③ | ④ | ① | ② | ③ | ④ | ⑤ |
| 1 加水分解イソシラン酸エステル(参考例1) | 6.0 | — | — | 3.0 | — | 6.0 | — | 6.0 | — |
| 2 イソシラン酸エステル(参考例2) | 3.0 | — | 4.0 | — | — | 3.0 | — | 3.0 | — |
| 3 イソペン酸エステル(参考例4) | — | 10.0 | 4.0 | 8.0 | — | — | — | — | — |
| 4 イソシラン酸エステル(参考例5) | — | — | — | — | — | — | 9.0 | — | — |
| 5 アクリル-シリコン系グラフト共重合体(注1) | 10.0 | — | 4.5 | — | 10.0 | — | 10.0 | 10.0 | — |
| 6 アクリル-シリコン系グラフト共重合体(参考例7) | — | 8.0 | 4.8 | 12.0 | — | — | — | — | — |
| 7 エタノール可溶性シリコン系グラフト共重合体(融点85℃) | 3.0 | 2.0 | 1.0 | — | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 5.0 |
| 8 8-ヒドロキシステアリン酸(融点90℃) | 1.0 | 1.0 | 1.0 | — | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 3.0 |
| 9 デカヒドロベンゾチオフェン | 25.0 | 25.0 | 30.0 | 25.0 | 34.0 | 35.0 | 25.0 | — | 25.0 |
| 10 ステアリン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 13.0 | 10.0 |
| 11 イソステアリン酸 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 13.0 | 10.0 |
| 12 ジエチルジメチルベンジルポリシリコーン | 5.0 | 7.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 14.0 | 10.0 |
| 13 ジベンジルジメチルポリシリコーン(注2) | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 14 8-ヒドロキシステアリン酸(注3) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 15 8-ヒドロキシステアリン酸(注4) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 16 8-ヒドロキシステアリン酸(注5) | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.2 | 4.2 |
| 17 8-ヒドロキシステアリン酸(注6) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 18 8-ヒドロキシステアリン酸(注7) | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 12.2 |
| 19 パーフルオロポリエーテル処理シリコーン(注8) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 20 シリコーンパウダー(注9) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 評価項目 | | | | | | | | | |
| 滑らかな使用感 | | | | | | | | | |
| 高温領域での形状安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | △ | ○ | ○ |

【0050】(注1)：KP-561(信越化学工業社製)

(注2)：コスモール168AR(日清製油社製)

(注3)：PI-チタンCR-50(80%)(三好化成社製)

(注4)：PI-ベンガラ七宝(80%)(三好化成社製)

(注5)：PI-イエローLLXLO(80%)(三好化成社製)

(注6)：PI-ブラックBL-100(80%)(三好化成社製)

(注7)：PI-タルク(三好化成社製)

(注8)：NFI-セリサイト(三好化成社製)(注9)：KSP-100(信越化学工業社製)

【0051】(製造方法)

A. 成分1～8、10～13を加熱溶解して均一に混合する。

B. Aに成分14～19を加え、ロールミルにて均一に混合する。

C. Bを80℃に加温し、熟時、成分9、20を加え、均一に混合後、脱泡する。

D. Cを85℃に加温し、熔融充填してスティック状に成型し、冷却してスティックファンデーションを得た。

【0052】(評価方法：滑らかな使用感)女性専門パネル30名に、実施例及び比較例のスティックファンデーションを使用してもらい、使用時に滑らかさを感じた人数により、下記判定基準によって評価を行なった。

<判定基準>

【滑らかさを感じた人数】：【判定】

24人以上：◎

16人～23人：○

8人～15人：△

7人以下：×

【0053】(評価方法：高温領域での形状安定性)前

記スティックファンデーションを直径10mm、長さ60mmの円柱状に溶融充填成型し、片端から10mmの部分を出具で保持した。揮発性物質の揮散による影響を無くす為、保持状態のまま、内径が30mm、長さ100mmの円筒気密容器に入れ、スティックが水平の状態、55℃の恒温槽に放置した。2時間後、スティックの曲がり具合を先端の変位量で測定し、高温領域での形状安定性を下記基準により評価した。

＜判定基準＞

〔スティック先端の変位量(mm)〕：〔判定〕

0.3mm未満：◎

0.7mm未満0.3mm以上：○

1.2mm未満0.7mm以上：△

1.2mm以上：×

【0054】表1の結果からあきらかなように、本発明

実施例5：ファンデーション

(成分)

(質量%)

| | |
|---|------|
| 1. 加水分解イヌリンステアリン酸エステル (参考例1) | 10.0 |
| 2. モノステアリン酸硬化ヒマシ油 | 2.5 |
| 3. トリー2-エチルヘキサン酸グリセリル | 8.0 |
| 4. ジカブリン酸プロピレングリコール | 8.0 |
| 5. ジー2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール | 8.0 |
| 6. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (参考例7) | 5.0 |
| 7. ショ糖脂肪酸エステル (サーフホープSE COSME C-2102：三菱化学フーズ社製) | 1.0 |
| 8. デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 |
| 9. 有機変性ベントナイト (ベントン38：NLインダストリー社製) | 0.5 |
| 10. 酸化チタン | 11.0 |
| 11. ベンガラ | 0.15 |
| 12. 黄色酸化鉄 | 2.1 |
| 13. アンバー | 0.5 |
| 14. 黒酸化鉄 | 0.1 |
| 15. タルク | 1.15 |
| 16. 球状PMMA粉体 | 1.0 |
| 17. ヘプタオレイン酸デカグリセリル | 1.5 |
| 18. セスキオレイン酸ソルビタン | 1.5 |
| 19. ポリオキシエチレン変性シリコン (KF6017：信越化学工業社製) | 1.5 |
| 20. ポリオキシエチレン・アルキル共変性シリコン (KF6026：信越化学工業社製) | 1.5 |
| 21. ナトリウム・マグネシウム・リチウム珪酸塩 (ラボナイトXLS：ラポルテ社製) | 0.1 |
| 22. ショ糖脂肪酸エステル (サーフホープSE COSME C-1601：三菱化学フーズ社製) | 0.5 |
| 23. ソルビトール | 0.2 |
| 24. グリセリン | 1.0 |
| 25. プロピレングリコール | 2.0 |
| 26. 防腐剤 | 適量 |
| 27. 精製水 | 残量 |

に係わる実施例1～4のスティックファンデーションは、比較例に対して、滑らかな使用感を有し、高温領域での形状安定性に優れたものであった。

【0055】

【0056】 (製造方法)

- A. 成分1~8を加熱して混合溶解し、放冷する。
 B. Aに成分9~20を加え、ロールミルにて均一混合する。
 C. 成分21~27を均一に溶解混合する。
 D. BにCを攪拌しながら加え、乳化し、脱泡する。

E. Dを85℃で皿に熔融充填し、ファンデーションとした。

【0057】実施例5のファンデーションは、滑らかな使用感を有し、形状安定性に優れるものであった。

【0058】

実施例6：スティックコンシーラー

| (成分) | (質量%) |
|--|-------|
| 1. イヌリンベヘン酸エステル (参考例4) | 10.0 |
| 2. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (参考例8) | 3.5 |
| 3. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (参考例6) | 3.5 |
| 4. ポリエチレンワックス (ポリワックス2000：バリコ社製) | 2.0 |
| 5. イソオクタン酸セチル | 10.0 |
| 6. ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル (コスモール168AR：日清製油社製) | 4.0 |
| 7. ジー2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール | 10.0 |
| 8. オクタメチルシクロテトラシロキサン | 15.0 |
| 9. デカメチルシクロペンタシロキサン | 残量 |
| 10. 酸化チタン | 15.0 |
| 11. ベンガラ | 0.5 |
| 12. 黄酸化鉄 | 4.0 |
| 13. アンバー | 1.5 |
| 14. 黒酸化鉄 | 0.1 |
| 15. タルク | 4.4 |
| 16. シリカ | 2.0 |
| 17. 硫酸バリウム | 2.0 |
| 18. 赤色226号 | 適量 |
| 19. 疎水性無水ケイ酸 (AEROSIL R974：日本アエロジル社製) | 0.5 |

【0059】 (製造方法)

- A. 成分1~9を加熱溶解して均一に混合する。
 B. Aに成分10~19を加え、ロールミルにて均一に混合する。
 C. Bを88℃に加温し、脱泡後、スティック状に熔融

充填成型し、スティックコンシーラーとした。

【0060】実施例6のスティックコンシーラーは、滑らかな使用感であり、安定性にも優れるものであった。

【0061】

実施例7：スティック状日焼け止め

| (成分) | (質量%) |
|---|-------|
| 1. 加水分解イヌリンステアリン酸エステル (参考例1) | 5.0 |
| 2. イヌリンステアリン酸エステル (参考例2) | 6.0 |
| 3. アクリル-シリコン系グラフト共重合体 (KF561：信越化学工業社製) | 6.0 |
| 4. デキストリン脂肪酸エステル (レオパールTL：千葉製粉社製) | 1.5 |
| 5. マイクロクリスタリンワックス (WEISSEN 0252C：日本精蠟社製) | 2.0 |
| 6. メチルフェニルポリシロキサン (FZ209：日本ユニカー社製) | 14.0 |
| 7. トリイソオクタン酸グリセリル | 20.0 |
| 8. デカメチルシクロペンタシロキサン | 残量 |
| 9. ドデカメチルシクロヘキサシロキサン | 4.0 |

| 19 | 20 |
|---|------|
| 10. パラメトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル | 2.0 |
| 11. 4- <i>t</i> -ブチル-4'-メトキシベンゾイルメタン | 0.05 |
| 12. 微粒子酸化チタン (TIPAQUE TTO-51 (A) : 石原産業社製) | 7.0 |
| 13. 微粒子酸化亜鉛 (ZnO-350 : 住友大阪セメント社製) | 7.0 |
| 14. モノステアリン酸ソルビトール | 1.8 |
| 15. ポリオキシエチレン変性シリコーン (KF6015 : 信越化学工業社製) | 2.5 |
| 16. リシノレイン酸ポリグリセリンエステル (PR-100 : 理研ビタミン社製) | 1.5 |
| 17. ショ糖エルカ酸エステル (サーフホープ SE COSME C-2102 : 三菱化学フーズ社製) | 1.0 |
| 18. 防腐剤 | 適量 |

【0062】 (製造方法)

- A. 成分 6~17 をビーズミルにて均一に混合する。
 B. A に成分 1~5 を加え、加熱して均一に混合する。
 C. B に成分 18 を加え、脱泡する。
 D. C をスティック状に加熱熔融充填成型し、スティック状日焼け止めとした。

【0063】 実施例 7 のスティック状日焼け止めは、サ

ンカット効果が長時間持続するものであり、安定性が良好で、使用感の滑らかなものであった。

【0064】

【発明の効果】 以上詳述したように、本発明の固形状化粧料は高い化粧持続性を有し、使用感が良好で、高温領域での形状安定性に優れたものである。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4C083 AB172 AB212 AB232 AB242
 AB362 AB432 AB442 AC012
 AC022 AC122 AC132 AC212
 AC342 AC352 AC392 AC422
 AC432 AC442 AC862 AD092
 AD152 AD161 AD162 AD171
 AD172 AD211 AD212 CC12
 CC19 DD21 EE01 EE06 EE07